

PATENT  
81716.0122  
Express Mail Label No. EV 325 215 076 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

AKASAKI, et al.

Serial No: Not Assigned

Filed: March 26, 2004

For: Semiconductor Apparatus,  
Method for Growing Nitride...

Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop PATENT APPLICATION  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application Nos. 2003-085941; 2003-085942; and 2003-085955, which were filed March 26, 2003, and application No. 2003-146965, which was filed May 23, 2003, and application No. 2003-151697, which was filed May 28, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

By: 

Anthony J. Orler  
Registration No. 41,232  
Attorney for Applicant(s)

Date: March 26, 2004

500 South Grand Avenue, Suite 1900  
Los Angeles, California 90071  
Telephone: 213-337-6700  
Facsimile: 213-337-6701

30129  
広瀬

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月26日

出願番号 Application Number: 特願2003-085941

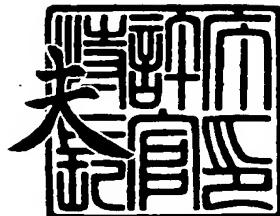
[ST. 10/C]: [JP2003-085941]

出願人 Applicant(s): 京セラ株式会社

2003年12月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康



62076 US

出証番号 出証特2003-3102823

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000301291

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区浄心1-1-38-805

【氏名】 赤崎 勇

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市名東区山の手2-104 宝マンション

山の手508

【氏名】 天野 浩

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区梅が丘4丁目216-203

【氏名】 上山 智

【発明者】

【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地3号 京セラ株式  
会社中央研究所内

【氏名】 松田 敏哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006633

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

【氏名又は名称】 京セラ株式会社

【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化物半導体の成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $X\text{B}_2$ （但し、XはTi、Zr、Nb、Hfの少なくとも1種を含む）にて表される二硼化物単結晶基板の上に、MOVPE法により400℃を越え且つ1100℃未満の温度範囲にて $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 層（ $0 < x < 1.0$ ）を気相成長させ、次いでB、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種を含む窒化物半導体層を気相成長させる窒化物半導体の成長方法。

【請求項2】 前記 $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 層の厚みが10～100nmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、B、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種を含む窒化物半導体の成長方法に関し、特に発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)、太陽電池、光センサーなどの発光デバイス、受光デバイスあるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイス等に好適な窒化物半導体の成長方法に関するものである。

### 【0002】

【従来の技術】

近年、B、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種を含む窒化物半導体の研究開発が活発化し、応用技術が飛躍的に発展した。そして、現在、窒化物半導体を利用して緑、青、紫外の発光ダイオードや青、紫のレーザーダイオード等が実用化されている。

### 【0003】

特に、バンドギャップが赤から紫までをカバーする $(\text{InN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ によれば、それまで実現されていなかった青緑、青、紫などを発光するデバイスが実現できるという点で、また、紫から紫外をカバーする $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ Nについては、計測、殺菌、励起用の光源としての応用が期待でき

るという点で、III族窒化物半導体の中でも中心的な材料と位置づけられている。

#### 【0004】

このようなIII族窒化物半導体はMOVPE法という方法により、サファイア、SiC、GaAs、Si等の単結晶基板の上に気相成長される。

#### 【0005】

このIII族窒化物半導体は六方晶であり、InN, GaN, AlNについては、それぞれのa軸格子定数が0.311nm、0.319nm、0.354nmである。また、(InN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>や(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>の格子定数については、xに応じた上記格子定数の間の値である。

#### 【0006】

しかしながら、サファイア、SiC、GaAs、SiがIII族窒化物半導体と格子整合すべき原子間の間隔は、それぞれ0.275nm, 0.308nm, 0.400nm, 0.384nmであり、完全に格子整合する基板ではなかった。

#### 【0007】

これに対し、低温バッファ層の技術が提案されている（たとえば、特許文献1および特許文献2参照）。

#### 【0008】

この技術を用いることで、これらの格子不整合基板に良質な結晶を成長することができたが、それでもまだ、108~1011cm<sup>-2</sup>程度の貫通転位が存在していた。また、これらの単結晶基板は窒化物半導体との熱膨張係数差が大きく、1000℃程度の高温で結晶成長した後の収縮量の違いに起因して、クラックを発生させていた。

#### 【0009】

参考までに、上記材料の格子定数または格子整合する原子間隔と熱膨張係数を表1に示す。

#### 【0010】

## 【表1】

| InN   | GaN   | AlN   | サファイア | SiC   | GaAs  | Si    | ZrB2  | TiB2  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.354 | 0.319 | 0.311 | 0.275 | 0.308 | 0.400 | 0.384 | 0.317 | 0.303 |
| 5.7   | 5.6   | 4.2   | 7.5   | 4.3   | 8.7   | 2.6   | 5.9   | —     |

## 【0011】

これらの問題点を解決する方法として、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板の(0001)面に窒化物半導体を成長する技術が提案されている（特許文献3参照）。

## 【0012】

ZrB<sub>2</sub>単結晶基板は六方晶であり、a軸の格子定数は0.317nmであって、(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>のx=0.26と完全に格子整合する。また、熱膨張係数は5.9×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>であり、GaNの5.6×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>と近い値である。

## 【0013】

また、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板は抵抗率が4.6μΩcmと小さく、導電性である。一方、従来、基板として一般的に使用されているサファイア基板は絶縁性であり、そのために図2に示すごとく、サファイア基板の上に形成された発光ダイオードが2つの電極を同一平面側に設ける構造である。

## 【0014】

同図に示す構造によれば、サファイア基板10の上に低温バッファ層7、n型コンタクト層6、n型クラッド層5、発光層4、p型クラッド層3、p型コンタクト層2とを順次積層した構造であり、その上にさらにp電極1を形成する。また、n型コンタクト層6の露出面にn電極9を形成している。

## 【0015】

これに対し、図1に示すごとく、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板8を用いた場合には、一

方の電極を基板の裏面に設ける構造にできるので、デバイス面積を小さくできる利点がある。なお、図2に示す部材と同一部材には同一符号を付す。

#### 【0016】

以上の通り、ここ1～2年、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板への窒化物半導体成長技術の研究開発が進められている。

#### 【0017】

非特許文献1によれば、MBE法によりZrB<sub>2</sub>単結晶基板(0001)面上にGaNが成長できる技術が提案されている。

#### 【0018】

しかしながら、この技術によれば、MBE法であることで、量産性に劣るという問題点がある。

#### 【0019】

また、MOVPE法によりZrB<sub>2</sub>単結晶基板(0001)面上にAlNバッファ層を用いることによりGaNを成長する技術も提案されている(非特許文献2参照)。

#### 【0020】

しかしながら、これら双方の技術によれば、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板(0001)面に成長したGaN膜において、X線回折法による結晶性の評価の指標となる(0002)面オメガスキャンのロッキングカーブ半値幅は1000秒程度であり、十分に良いものではなかった(非特許文献3参照)。

#### 【0021】

また、AlNは絶縁性であることで、発光ダイオード等を図1に示すような構造で作製した場合、窒化物半導体層から基板への抵抗が高くなり、動作電圧が高くなっていた。

#### 【0022】

さらにまた、AlNはバンドギャップが6.2eVと大きく、そのためにドーピングによる低抵抗化が難しかった。

#### 【0023】

[特許文献1]

特公平4-15200号

〔特許文献2〕

特許第3026087号

〔特許文献3〕

特開2002-43223号

〔非特許文献1〕

Abstr. 13th Int. Conf. Crystal Growth,  
Aug. 2001, 02a-SB2-20

〔非特許文献2〕

Ext. Abstr. (62nd Autumn Meet. 2001); J  
apan Society of Applied Physics, 12p-  
R-14

〔非特許文献3〕

平成13年度名城大学大学院湯川洋平氏修士論文「ZrB<sub>2</sub>基板を用いたIII族  
窒化物半導体のMOVPE成長と評価に関する研究」

#### 【0024】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したごとく、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板(0001)面上に窒化物半導体を成長する場合、窒化物半導体層から基板への抵抗が高くなり、動作電圧が高くなっていた。

#### 【0025】

したがって本発明の目的は、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板(0001)面上に窒化物半導体を成長するに当り、窒化物半導体から基板への抵抗を小さくするとともに、成長する窒化物半導体の結晶性を向上させる窒化物半導体の成長方法を提供する。

#### 【0026】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の窒化物半導体の成長方法は、化学式XB<sub>2</sub>(但し、XはTi、Zr、Nb、Hfの少なくとも1種を含む)にて表される二硼化物単結晶基板の上に、

MOVPE法により400℃を越え且つ1100℃未満の温度範囲にて(A<sub>1</sub>N)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>層(0<x<1.0)を気相成長させ、次いでB、A<sub>1</sub>、Ga、In、Tiの少なくとも1種を含む窒化物半導体層を気相成長させることを特徴とする。

### 【0027】

本発明の他の窒化物半導体の成長方法は、前記(A<sub>1</sub>N)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>層の厚みが10～100nmの範囲内であることを特徴とする。

### 【0028】

#### 【作用】

本発明によれば、上記構成のごとく、二硼化物単結晶基板上に、MOVPE法により(A<sub>1</sub>N)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>層(0<x<1.0)を気相成長させることで、好適にはこの層の厚みを10～100nmの範囲内にしたことで、(A<sub>1</sub>N)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>がA<sub>1</sub>Nより抵抗率が低いことにより、窒化物半導体から基板への抵抗が低くなるとともに、(A<sub>1</sub>N)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>のa軸格子定数はA<sub>1</sub>Nに比べ、ZrB<sub>2</sub>単結晶(0001)面のa軸格子定数に近いことで、結晶性が改善される。

### 【0029】

また、(A<sub>1</sub>N)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>はドーピングにより低抵抗化することができ、これにより、窒化物半導体から基板への抵抗を低減することができる。

### 【0030】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の工程を順次述べる。

### 【0031】

本発明によれば、化学式XB<sub>2</sub>(但し、XはTi、Zr、Nb、Hfの少なくとも1種を含む)にて表される二硼化物単結晶基板を用いる。

### 【0032】

この基板はZrB<sub>2</sub>基板もしくはTiB<sub>2</sub>基板またはZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub>基板に相当するが、本例においては、ZrB<sub>2</sub>基板にてMOVPE法により気相成長させる方法を説明する。

**【0033】**

工程1：ZrB<sub>2</sub>基板はアルカリ溶剤で表面を洗浄する。

**【0034】**

工程2：窒化物半導体を成長する前に、そのZrB<sub>2</sub>基板を水素（H<sub>2</sub>）雰囲気（1気圧）中にて、3分間で昇温し、1150℃の温度にて1分間アニールする。

**【0035】**

工程3：その後、5分間程度にて降温し、(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>バッファ層を堆積する。

**【0036】**

このとき成長温度Tは400℃< T < 1100℃の温度範囲に設定し、そして、(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>層（0 < x < 1.0）を気相成長させるとよい。

**【0037】**

また、(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>層の厚みについては、10～100nmの範囲内にするとよい。

**【0038】**

このような気相成長によれば、使用した原料ガスはアンモニア（NH<sub>3</sub>）とトリメチルアルミニウム（TMA）とトリメチルガリウム（TMG）であり、たとえば、供給量はTMAを7μmol/min、TMGを11μmol/minとし、キャリアガスとしてH<sub>2</sub>を7slm流した。NH<sub>3</sub>は0.07mol/minを、TMAとTMGを供給する1分前から供給した。

**【0039】**

工程4：次に、たとえば1150℃にまで昇温し、MOVPE法によりGaN層を約3μm成長した。使用した原料ガスはNH<sub>3</sub>とTMGであり、たとえばTMGを44μmol/min、NH<sub>3</sub>を0.07mol/min供給した。キャリアガスとしてH<sub>2</sub>を3slm流した。

**【0040】**

次に本発明者がおこなった実験例を述べる。

**【0041】**

上述した通りの各工程1乃至4を順次経るが、本例によれば、工程3において堆積温度を400℃、725℃、850℃、1100℃の各温度に変えるとともに、膜厚は10nm、20nm、50nm、80nmに変えることで、各種試料を作製した。

**【0042】**

原料ガスはアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) とトリメチルアルミニウム (TMA) とトリメチルガリウム (TMG) であり、供給量はTMAを $7 \mu\text{mol}/\text{min}$ 、TMGを $11 \mu\text{mol}/\text{min}$ とし、キャリアガスとして $\text{H}_2$ を $7 \text{s}1\text{m}$ 流した。 $\text{NH}_3$ は $0.07 \text{mol}/\text{min}$ を、TMAとTMGを供給する1分前から供給した。次の工程4において、1150℃まで昇温し、 $\text{GaN}$ を約 $3 \mu\text{m}$ 成長した。使用した原料ガスは $\text{NH}_3$ とTMGであり、TMGを $44 \mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $\text{NH}_3$ を $0.07 \text{mol}/\text{min}$ 供給した。キャリアガスとして $\text{H}_2$ を $3 \text{s}1\text{m}$ 流した。

**【0043】**

このように工程3において、堆積温度と膜厚を変えた各種試料について、その結果を図3に示す。

**【0044】**

同図は、 $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 層を400℃以下、850℃、1100℃以上で成長した場合の $\text{GaN}$ 膜の表面写真である。

**【0045】**

また、各図において、それぞれの温度の表記の右側に、 $x$ の値、X線回折法による(0002)面オメガスキャンのロッキングカーブ半値幅を示す。

**【0046】**

$x$ 値は同じ条件で成長した $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 膜をEDX法により測定したデータである。

**【0047】**

これらの結果から明らかにおり、400℃以下では $\text{GaN}$ 膜が形成されず、1100℃以上では六角形の表面形状となる。850℃、725℃では滑らかな

表面となった。なお、ロッキングカーブ半値幅は400°C<成長温度T<1100°Cでは全て1000秒以下であった。

#### 【0048】

図4に850°Cで堆積した  $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$  層の膜厚とX線回折法による(0002)面オメガスキャンのロッキングカーブ半値幅の関係を示す。膜厚が10nm未満の設定で成長した場合、堆積温度400°C以下と同様な表面状態となった。グラフから10nmから100nmの間で半値幅が1000秒以下になることが読み取れる。

#### 【0049】

また、比較のためZrB<sub>2</sub>基板上にAlN層を600°Cで堆積した後、1150°CでGaNを約3μm成長した。AlN層の成長時に使用した原料ガスはNH<sub>3</sub>とTMAである。原料はTMAを3.5μmol/min、NH<sub>3</sub>を0.07mol/min供給し、キャリアガスはH<sub>2</sub>を2slm流した。それ以外の条件は  $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$  と同じにした。X線回折の(0002)面オメガスキャンのロッキングカーブ半値幅は約1000秒であった。

#### 【0050】

また、比較例として、  $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$  層 ( $0 < x < 1.0$ ) を気相成長させることに代えて、GaN層を400°Cで成長し、その後、工程4にしたがって、1150°Cにまで昇温し、MOVPE法によりGaN層を約3μm成長した。

#### 【0051】

このように堆積温度400°CのGaN層の気相成長によれば、原料をTMAからTMGに変えるだけで、その他の条件はAlN層の条件と同じにした。

#### 【0052】

このようにして作製すると、成長直後にZrB<sub>2</sub>基板からGaN膜の剥離が起こった。

#### 【0053】

なお、本発明は上記実施形態例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更や改良等はなんら差し支えない。例えば、二硼化物

単結晶基板として、ZrB<sub>2</sub>基板を用いたが、これに代えて化学式XB<sub>2</sub>であって、そして、XがTi、Nb、Hfが単独にてもしくは組み合わせてなる基板であっても、本発明の作用効果を奏することを実験により確認した。

#### 【0054】

##### 【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、MOVPE法によりB、Al、Ga、In、Tiの少なくとも1種を含む窒化物半導体層を化学式XB<sub>2</sub>（但し、XはTi、Zr、Nb、Hfの少なくとも1種を含む）で表される二硼化物単結晶基板の（0001）面上に成長させる方法として、二硼化物単結晶基板と窒化物半導体層の間に $0 < x < 1.0$ である $(AlN)_x(GaN)_{1-x}$ 層を400℃から1100℃で、更に好適には10nm～100nmの膜厚で成長させることにより、X線回折法による（0002）面オメガスキャンのロッキングカーブ半値幅が1000秒より小さい値になっていることからわかるように、窒化物半導体の結晶性が向上した。したがって、本発明によれば、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板上に作製する発光ダイオード等のデバイスの特性や歩留りが向上した。

#### 【0055】

また、本発明によれば、 $(AlN)_x(GaN)_{1-x}$ はAlNより抵抗率が低いので、直列抵抗が低くなった。さらに、 $(AlN)_x(GaN)_{1-x}$ はドーピングにより低抵抗化することが可能であり、窒化物半導体から基板への抵抗を低減することができる。これにより、一枚のウエハからの取れ個数が多い図3型の発光ダイオードの駆動電圧を低くすることができた。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

ZrB<sub>2</sub>単結晶基板上に窒化物半導体層した構成の断面概略図である。

##### 【図2】

サファイア基板上に窒化物半導体層した構成の断面概略図である。

##### 【図3】

GaN膜の表面写真を示す図である。

##### 【図4】

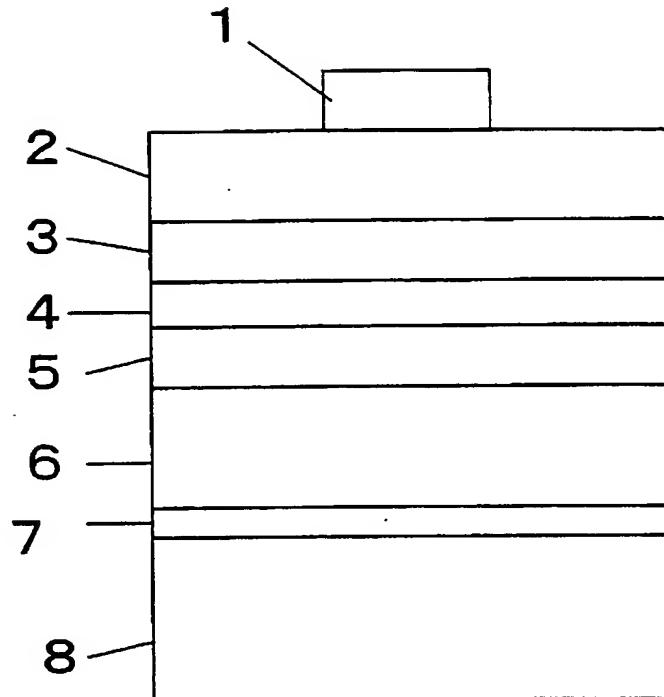
(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>の膜厚とX線半値幅の関係を示す線図である。

【符号の説明】

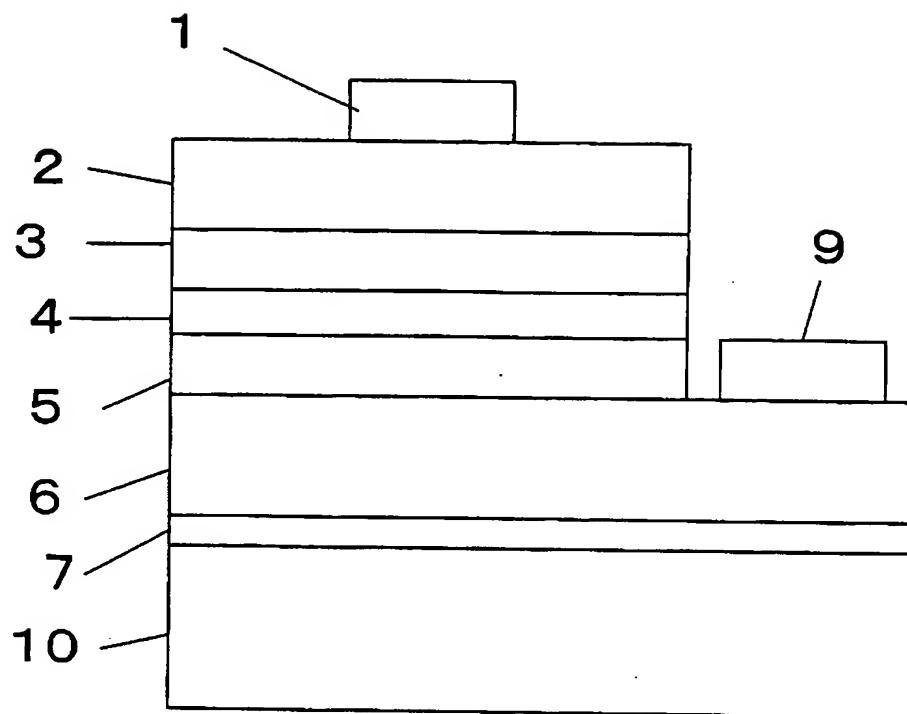
- 1 p電極
- 2 p型コンタクト層
- 3 p型クラッド層
- 4 発光層
- 5 n型クラッド層
- 6 p型コンタクト層
- 7 低温バッファ層
- 8 導電性基板
- 9 n電極
- 10 基板

【書類名】 図面

【図1】



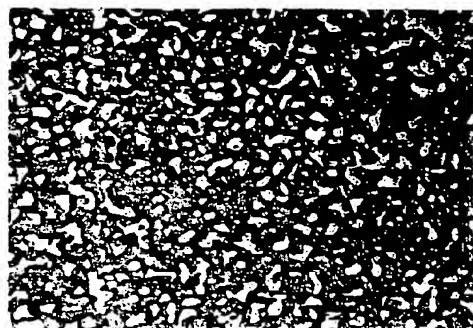
【図2】



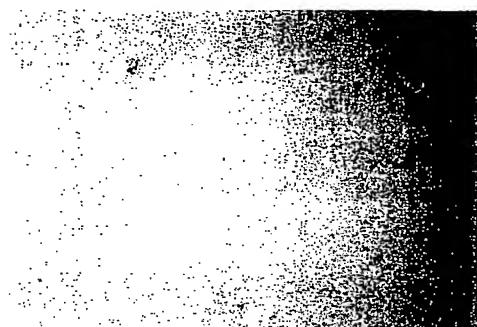
【図3】



1100°C以上 0.25 873秒



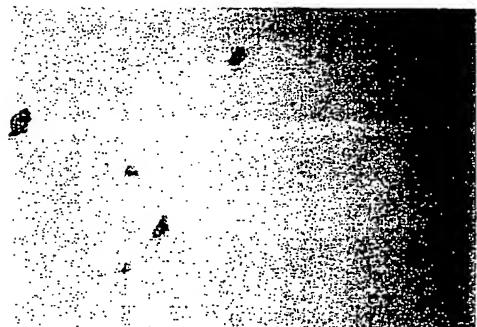
400°C 0.8 —



725°C 0.6 760秒



850°C 0.5 596秒

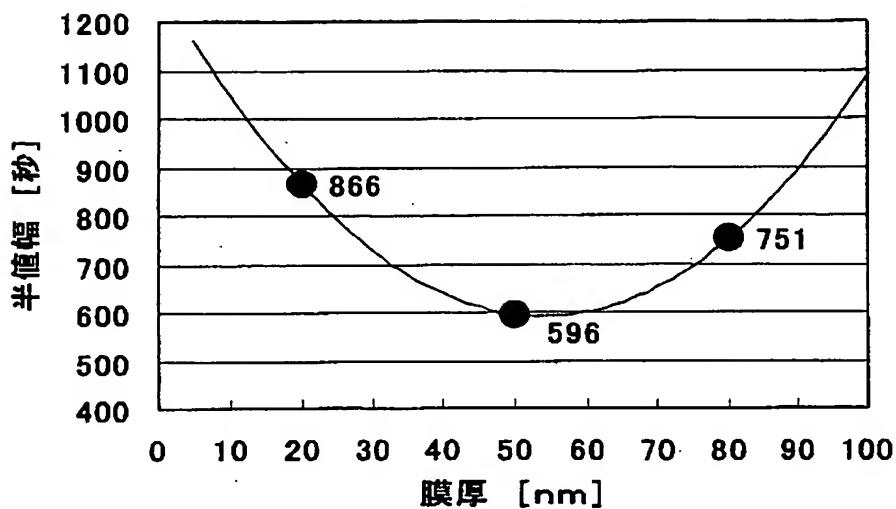


925°C 0.4 —

BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3102823

【図4】

(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>膜厚とX線半値幅の関係

【書類名】要約書

【要約】

【課題】  $ZrB_2$  単結晶基板面上に窒化物半導体を成長するに当り、窒化物半導体から基板への抵抗を小さくするとともに、成長する窒化物半導体の結晶性を向上させる窒化物半導体の成長方法を提供する。

【解決手段】 化学式 $X B_2$ （但し、XはTi、Zr、Nb、Hfの少なくとも1種を含む）にて表される二硼化物単結晶基板の上に、MOVPE法により400°Cを越え且つ1100°C未満の温度範囲にて $(AlN)_x(GaN)_{1-x}$ 層（ $0 < x < 1.0$ ）を気相成長させ、次いでB、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種を含む窒化物半導体層を気相成長させる。

【選択図】 図1

**認定・付加情報**

特許出願の番号 特願2003-085941  
受付番号 50300494729  
書類名 特許願  
担当官 第五担当上席 0094  
作成日 平成15年 3月27日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 3月26日

次頁無

出証特2003-3102823

特願 2003-085941

出願人履歴情報

識別番号 [000006633]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22  
氏 名 京セラ株式会社

2. 変更年月日 1998年 8月21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
氏 名 京セラ株式会社